

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-107752

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/40  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-302552

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : SUGATA YOSHIKI  
KANEKO FUMITAKE  
TACHIKAWA TOSHIKAZU

## (54) METHOD FOR MICROFABRICATING RESIST PATTERN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a microfabricated pattern provided with an excellent profile and satisfactory characteristics to be required, in a method for contracting the intervals of the photoresist pattern by disposing a water soluble resin coating on the photoresist pattern formed on a substrate surface and subsequently heat treating it, by preventing a solution residue from being caused in removing the water soluble resin coating after contraction treatment.

SOLUTION: In microfabricating the resist pattern by contracting the intervals of the photoresist pattern by disposing the water soluble resin coating on the photoresist pattern formed on the substrate surface, subsequently heat treating it and thoroughly removing the water soluble resin, a water soluble polymer and a water soluble amine is introduced into the water soluble resin coating.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-107752

(P2003-107752A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003.4.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/40	5 1 1	G 0 3 F 7/40	5 1 1 2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 0 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-302552(P2001-302552)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 菅田 祥樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 金子 文武

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジストパターンの微細化方法

(57) 【要約】

【課題】 基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、これを熱処理してホトレジストパターン間隔を収縮させる方法において、収縮処理後の水溶性樹脂被覆の除去に際し、溶解残留分の発生を防止し、良好なプロファイル及び満足すべき要求特性を備えた微細化パターンを得ることを目的とする。

【解決手段】 基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、熱処理することによりホトレジストパターン間隔を収縮させ、次いで前記水溶性樹脂を完全に除去してレジストパターンを微細化するに当り、前記水溶性樹脂被覆中に水溶性ポリマー及び水溶性アミンを含有させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、熱処理することによりホトレジストパターン間隔を収縮させ、次いで前記水溶性樹脂を完全に除去してレジストパターンを微細化するに当り、前記水溶性樹脂被覆中に水溶性ポリマー及び水溶性アミンを含有させることを特徴とするレジストパターン微細化方法。

【請求項2】 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、尿素系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体及びポリアミド系重合体の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のレジストパターン微細化方法。

【請求項3】 水溶性樹脂被覆中の水溶性ポリマーの含有割合が3～20質量%である請求項1又は2記載のレジストパターン微細化方法。

【請求項4】 水溶性アミンが、25℃におけるpKaが7.5～13の範囲内のアミンである請求項1、2又は3記載のレジストパターン微細化方法。

【請求項5】 水溶性樹脂被覆中の水溶性アミンの含有割合が水溶性ポリマーの質量に基づき0.1～30質量%の範囲である請求項1ないし4のいずれかに記載のレジストパターン微細化方法。

【請求項6】 熱処理を、基板表面に形成されたホトレジストパターンの軟化点よりも低い温度で行う請求項1ないし5のいずれかに記載のレジストパターン微細化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レジストパターンの微細化方法、さらに詳しくいえば、近年の半導体デバイスの集積化、微小化に対応するために必要な特性を備えた微細化ホトレジストパターンを形成させる方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体デバイスの集積化、微小化の傾向が高まるとともに、その製造に用いられるリソグラフィ技術におけるレジストパターンの形成についてもいっそうの微細化が要求されるようになってきている。すなわち、リソグラフィ技術においては、現在0.20μm以下の微細加工には、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光又は電子線などの短波長の照射光の使用が必要になるが、ホトレジスト材料についても、これらの照射光に対応した物性をもつものの開発が必要になってくる。

【0003】 ところで、微細なパターンを形成する方法としては、基板上にホトレジスト層を設け、画像形成露光及び現像処理してホトレジストパターンを形成したのち、ホトレジスト層表面から拡散する酸の作用を利用し

てホトレジスト層表面に樹脂膜を設け、熱処理してパターン寸法を解像限界よりも小さくする方法（特開平5-166717号公報、特開平5-241348号公報）が知られている。しかしながら、この方法はウエーハ面内の熱依存性が10数nm/℃程度と比較的大きく、現在の半導体製造で用いている加熱装置ではウエーハ面内を均一に保つことが非常に困難なため、パターン寸法のバラツキの発生を抑制することができないという欠点がある。

【0004】 また、形成したホトレジストパターンに熱処理又は放射線照射処理を施し、ホトレジストパターンを流動化させパターン寸法を解像限界よりも小さくする方法も知られている。この方法は、ウエーハ面内の熱依存性は数nm/℃と小さいが、熱処理によるホトレジストの流動の制御が困難なため、ウエーハ面内で均一なホトレジストパターンを形成させることがむずかしいという欠点がある。

【0005】 さらに、この方法の改良方法として、基板上にレジストパターンを形成させたのち、その上に水溶性樹脂膜を設け、ホトレジストの流動を制御する方法（特開平7-45510号公報）も提案されているが、この方法では微細パターンを形成したのち、水溶性樹脂膜例えばポリビニルアルコール膜を水洗除去する場合、水に対する溶解性が不十分で、十分に除去することができない上に、経時安定性その他の物性も必ずしも満足するものとはいえない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、これを熱処理してホトレジストパターン間隔を収縮させる方法において、収縮処理後の水溶性樹脂被覆の除去に際し、溶解残留分の発生を防止し、良好なプロファイル及び満足すべき要求特性を備えた微細化パターンを得ることを目的としてなされたものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、熱処理することによりホトレジストパターン間隔を収縮させる方法について鋭意研究を重ねた結果、水溶性樹脂被覆に水溶性ポリマーとともに水溶性アミンを含ませることにより、収縮後の水洗により残留分を生じることなく水溶性樹脂被覆を除去しうる上に、良好な物性をもつ微細化ホトレジストパターンが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0008】 すなわち、本発明は、基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、熱処理することによりホトレジストパターン間隔を収縮させ、次いで前記水溶性樹脂を完全に除去してレジストパターンを微細化するに当り、前記水溶性樹脂被覆

中に水溶性ポリマー及び水溶性アミンを含有させることを特徴とするレジストパターン微細化方法を提供するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明方法においては、先ず基板上にホトレジストパターンを形成させることが必要であるが、このホトレジストパターンの形成は、半導体デバイス、液晶表示素子、磁気ヘッドあるいはマイクロレンズなどの製造に際し、通常用いられている微細パターン形成方法、例えばシリコンウエーハのような基板上に、化学増幅型レジストの溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光など所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画し、加熱し、次いで、これを現像液、例えば1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することにより、レジストパターンを形成する方法によって行うことができる。

【0010】本発明方法においては、次いでこのようにして形成されたレジストパターンの全部又は一部の表面に水溶性樹脂被覆を設ける必要があるが、これはこれまでの熱フロープロセスにおいて通常行われていた方法に従い、スピナーなどにより上記水溶性樹脂の水溶液を、レジストパターン上に塗布したのち、80~160℃程度の温度で30~90秒間程度加熱処理する。

【0011】この場合の熱処理は、ホトレジストパターンの軟化点よりも低い温度で行うのが好ましい。このような温度で行うと、水溶性樹脂によりパターンが引っ張られ、ホール又はトレンチがいつそう微細化し、特にウエーハ面内におけるデューティ(Duty)比、すなわちウエーハ面内におけるライン間隔に対する依存性が小さくなる。このホトレジストパターンの軟化点とは、基板上に形成されたホトレジストパターンを加熱したときに、自然に流動化するかわちフローを開始する温度を意味する。

【0012】本発明方法においては、前記水溶性樹脂被覆に水溶性ポリマーとともに、水溶性アミンを含有させることが必要である。この水溶性ポリマーとしては、室温で水に溶解しうる樹脂であればよく、特に制限はない。このような水溶性ポリマーとしては、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、尿素系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体及びポリアミド系重合体の中から選ばれた少なくとも1種を挙げることができるが、少なくとも1個のアクリル系モノマー又はこれと他のモノマーとの重合体又は共重合体がホトレジストパターンの形状を維持しつつ効率よくパターン間隔を微細化できるという点で好ましい。

【0013】このようなアクリル系モノマーとしては、

例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリンなどを挙げることができる。

【0014】また、前記アクリル系モノマーと共重合させるモノマーとしては、N-ビニルピロリドン、ビニルアルコール、ビニルイミダゾリジノン、酢酸ビニルなどのビニル系モノマー、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシアセチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース系ポリマー、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルキレングリコール系モノマー、メチロール化尿素、ジメチロール化尿素、エチレン尿素などを構成成分とする尿素系ポリマー、メトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化イソプロトキシメチル化メラミン、メトキシエチル化メラミンなどのメラミン系モノマー又はエポキシ系モノマー、ポリアミド系モノマーなどが挙げられる。

【0015】これらの水溶性ポリマーは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。これらの水溶性ポリマーは、3~20質量%、好ましくは5~15質量%濃度の水溶液として用いられる。この濃度が3質量%よりも少ない場合は被覆不良となるし、20質量%よりも多くすると、効果の向上は認められない上に、取り扱いにくくなる。

【0016】次に、水溶性アミン化合物としては、室温において水に溶解するものであればよく、特に制限はないが、25℃の水溶液におけるpKaが7.5~13のもの好ましい。このようなアミン類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアルカノールアミン類や、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、

N, N' - ジエチルエチレンジアミン、1, 4 - ブタンジアミン、N - エチル - エチレンジアミン、1, 2 - プロパンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、1, 6 - ヘキサレンジアミンなどのポリアルキレンポリアミン類や、2 - エチル - ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂肪族アミンや、ベンジルアミン、ジフェニルアミンなどの芳香族アミン類や、ピペラジン、N - メチル - ピペラジン、メチル - ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジンなどの環状アミン類を挙げることができる。これらの水溶性アミンは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。これらの水溶性アミンの中でも、特に被覆熱用材料としては沸点が140℃以上(760mmHg)のもの、例えばモノエタノールアミン又はトリエタノールアミンが好ましい。

【0017】水溶性アミンの配合量としては、前記水溶性ポリマーに対して0.1~30質量%、好ましくは2~15質量%の範囲で選ばれる。この範囲を逸脱した場合、1質量%より少ない場合は経時による液の劣化が起こる可能性が高く、30質量%より過剰な場合はホトレジストパターン形状が劣化する。

【0018】このような水溶性樹脂水溶液を用いると、基体面内での熱依存性を1.5nm/℃程度にすることができ、経時安定性のよい微細で均一なホトレジストパターンを得ることができる。

【0019】なお、経時安定性の向上は、例えばp - トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸のような酸性化合物を添加することによっても達成することができる。また、塗膜の安定性を得るために、水溶性樹脂に界面活性剤を添加することもできる。

【0020】次に、本発明方法においては、基体上に形成させたレジストパターンの全部又は一部を水溶性樹脂で被覆し、次いで熱処理するが、これらは、従来の熱フロープロセスの場合と同じようにして行うことができる。例えばレジストパターン上に、水溶性樹脂の水溶液をスピナーなどを用いて塗布したのち、80~160℃程度の温度で30~90秒間程度加熱乾燥して得られたパターンをさらに微細化させることができる。また、水溶性樹脂の水溶液を塗布した後、あらかじめ80~100℃の温度で30~90秒間ブリベークを施してもよい。この際の水溶性樹脂の水溶液濃度としては、3~50質量%、好ましくは5~20質量%の範囲内で選ばれる。また、形成される塗膜の厚さとしては、0.1~0.5μm程度が適当である。

【0021】本発明の水溶性樹脂は、上記のように通常水溶液として用いられるが、また水とアルコール系溶剤との混合溶剤を用いることもできる。このようなアルコール系溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコ

ール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、2, 3 - ブチレングリコールなどがある。これらのアルコール系溶剤は、水に対して30質量%を上限として混合して用いられる。

【0022】このようにして、水溶性樹脂で被覆したレジストパターンを前記したように熱処理することにより、例えばトレンチの場合、220nmから160nm程度に、またホールの場合、180nmから160nm程度にレジストパターンの間隔が縮小する。そして、レジストパターン上に残留する水溶性樹脂の被覆は、水溶性溶剤、好ましくは純水により10~60秒間洗浄することにより完全に除去される。

【0023】このようにして、リソグラフィ技術により形成される微細レジストパターンは、これまでの方法によって得られる解像限界よりも微細なパターンサイズを有するとともに、所要の要求特性を十分に満足しうる物性を備えたものである。

【0024】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0025】実施例1

ケイ素基板上にポジ型ホトレジスト(東京応化工業社製、商品名「TDUR-P036PM」)を回転塗布し、80℃で90秒間ベーク処理して、膜厚5600Åのホトレジスト層を形成させた。次いで、KrFエキシマレーザー露光装置(キャノン社製、「キャノンFPA-3000EX3」)を用いて画像形成露光処理し、120℃において90秒間加熱処理したのち、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理することにより、直径182.3nmのホールパターンを得た。次に、このホールパターン上にアクリル酸とビニルピロリドンとから得られた共重合体(質量比2:1)9.1g及びトリエタノールアミン0.9gを水90gに溶解させて調製し、固形分濃度10質量%の塗布液を用いて被覆を施したのち、120℃で60秒間加熱して熱収縮させ、続いて23℃の純水を用いて被覆を洗浄除去したところ、約1分間の洗浄で被覆は完全に除かれた。また、そのときのホールパターンの直径は161.5nmであった。

【0026】比較例1

実施例1と同様にして形成させた直径182.3nmのホールパターン上に、実施例1で用いたのと同じ共重合体のみを含む固形分濃度10質量%の塗布液を調製したところ、白濁した状態のものを生じた。この塗布液を用いて、実施例1と同様にして被覆を施したのち熱収縮させた。次いで、23℃の純水を用いて被覆を洗浄除去したところ、ホールパターンの直径は168.1nmに収縮したが、基板上に油膜状の残留分が認められた。

【0027】比較例2

ホールパターン上の被覆形成用の塗布液として、ポリビニルアルコールの5質量%水溶液を用いた以外は実施例1と全く同じ操作を繰り返したところ、23℃の純水による洗浄後、目視で確認できる残留物が基板上に残存した。

#### 【0028】実施例2

ケイ素基板上にポジ型ホトレジストとして、東京応化工業社製、商品名「TDMR-AR2000」を用い、プリベーク条件を90℃で90秒として、膜厚1.3μmのホトレジスト層を形成させた。次いで、i線露光装置（ニコン社製、商品名「ニコンNSR-2205i14E」）を用いて画像形成露光処理し、110℃で90秒間後加熱したのち、現像処理することにより寸法411.1nmのトレンチパターンを形成した。このようにして得たトレンチパターン上に、実施例1と同様にして被覆を施したのち、実施例1と同じ条件で熱処理し、熱収縮させたところ、トレンチパターン寸法は219.5nmとなった。

#### 【0029】実施例3

ホトレジストパターン上の被覆の形成に、アクリル酸とビニルピロリドンとの共重合体（質量比2:1）9.5g、モノエタノールアミン0.5g及び水90gからなる塗布液を用いたこと以外は、実施例1と全く同様の操作を繰り返すことにより、直径160.3nmのホールパターンを得た。

フロントページの続き

(72)発明者 立川 俊和

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

#### 【0030】実施例4

ケイ素基板上にポジ型ホトレジスト（東京応化工業社製、商品名「EP-TF004EL」）を回転塗布し、150℃で300秒間ベーク処理することにより、膜厚20000Åのホトレジスト層を形成した。次に、このホトレジスト層に対して、電子線描画装置（日立製作所製、商品名「HITACHI HL800D50Kv」）を用いて描画し、140℃において300秒間熱処理したのち、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理することにより、寸法228.0nmのトレンチパターンを得た。次に、このトレンチパターン上に、実施例1で用いたのと同じ塗布液を用いて被覆を施し、150℃で90秒間熱処理して熱収縮させたのち、23℃の純水を用いて被覆を洗浄除去したところ、約5分間の洗浄で被覆は完全に除かれた。そのときのトレンチパターンの寸法は155.0nmであった。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明によると、基板表面に形成したホトレジストパターン上に水溶性樹脂被覆を設けたのち、これを熱処理してホトレジストパターン間隔を収縮させた場合に、水溶性樹脂被覆を完全に除去することができ、良好なプロファイル及び満足すべき要求特性を備えた微細化パターンを得ることができる。

Fターム(参考) 2H096 AA25 HA05 JA04  
5F046 LA18